

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-288734

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/24

H01M 2/16

H01M 4/62

(21)Application number : 10-088533

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1998

(72)Inventor : SUGIMOTO TAKESHI

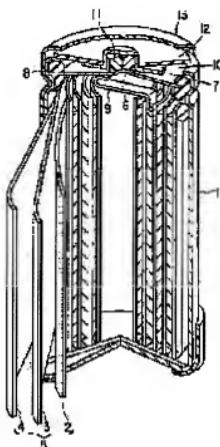
WAKABAYASHI MAKOTO

(54) ALKALINE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem of leakage caused in the improvement in capacity to provide a high capacity and improve the charge and discharge cycle life by including a cation exchange resin in one or more of a positive electrode, negative electrode and separator to be housed in a vessel.

SOLUTION: All of a positive electrode 2, a negative electrode 4, and a separator 3 contain an anion exchange resin, and the positive electrode 2 and the negative electrode 4 contain a conductive agent and a binder in addition to nickel hydroxide powder and a negative electrode active material. The positive electrode 2, the separator 3 and the negative electrode 4 are layered within a bottomed cylindrical vessel 1, a spirally wound electrode group 5 and an alkali electrolyte are housed therein, and a seal plate 7 and an insulating gasket 8 are arranged on the upper open part. The ratio of the alkali electrolyte quantity of potassium hydroxide at 25° C to the battery capacity Ah is preferably set to 1.3 ml/Ah or less. According to this, an excellent charge and discharge cycle characteristic can be provided even with a smaller alkali electrolyte quantity to increase the capacity and prevent the leakage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願番号

特開平11-288734

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/24
2/16
4/62

識別記号

F I
H 0 1 M 10/24
2/16
4/62

Z
C

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願平10-88533
(22) 出願日 平成10年(1998)4月1日

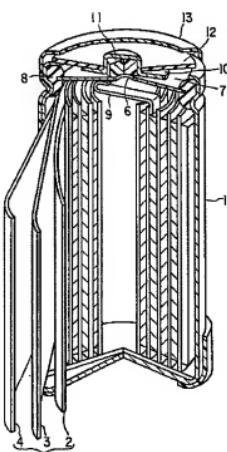
(71) 出願人 000003539
東芝電池株式会社
東京都品川区南品川3丁目4番10号
(72) 発明者 杉本 健
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内
(72) 発明者 若林 誠
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 アルカリ二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量化を図る上で生じる漏液の問題が解消され、高容量で、充放電サイクル寿命が長いアルカリ二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極2と、負極4と、セパレータ3と、アルカリ電解液とを具備し、前記正極2、前記負極4及び前記セパレータ3のうち少なくとも1つに陰イオン交換樹脂が含まれていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレータのうち少なくとも1つに陰イオン交換樹脂が含まれていることを特徴とするアルカリ二次電池。

【請求項2】 前記アルカリ電解液の液量と電池容量との比は、1.3ml/Ah以下であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アルカリ二次電池としては、活物質として水酸化ニッケルを含む正極、水酸化カドミウムを含む負極及びアルカリ電解液を具備したニッケル・カドミウム二次電池や、前述した水酸化カドミウムを含む負極の代わりに水素吸蔵合金を含む負極を用いたニッケル水素二次電池が知られている。

【0003】 アルカリ二次電池においては、携帯型電子機器等の軽量化、小型化に伴い、高容量化が要望されている。ニッケル水素二次電池は、現在、エネルギー密度が220Wh/1程度に達している。アルカリ二次電池は、容量規制機能が正極であるため、高容量化の要望を満たすために正極活性物質の増量及び正極利用率の向上を図ることにより正極容量を高める必要がある。また、ニッケル水素二次電池においては、水素吸蔵合金の高容量化も試みられている。

【0004】 ところで、正負極やアルカリ電解液などの発電要素が収納されるスペースには限りがあるため、正極活性物質を増量するには、その分負極容積、アルカリ電解液量、セパレータ体積または容器の厚さを削減する必要が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、負極容積、アルカリ電解液量、セパレータ体積または容器の厚さの削減には限度があるため、高エネルギー密度にするに従って、容器内の空間が減少する。これに反し、高エネルギー密度にするにつれ、優れた充放電サイクル特性を保持するために必要な電解液量は増加する。その結果、前記二次電池は、高エネルギー密度化に伴ってアルカリ電解液が収容されるスペースが減少するため、例えば充電等により内圧が上昇した際に漏液を生じやすくなる。この問題が高容量化を進める上での障害になってしまる。

【0006】 本発明の目的は、高容量化を図る上で生じる漏液の問題が解消され、高容量で、充放電サイクル寿命が長いアルカリ二次電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決する手段】 本発明は、前記アルカリ電

二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレータのうち少なくとも1つに陰イオン交換樹脂が含まれていることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係わるアルカリ二次電池を図1を参照して詳細に説明する。

【0009】 有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に巻回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。中央に孔6を有する円形の第1の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0010】 以下、前記正極2、負極4、セパレータ3およびアルカリ電解液について詳細に説明する。

【0011】 1) 正極2

この正極2は、陰イオン交換樹脂を含む。

【0012】 前記正極2は、例えば、水酸化ニッケル粉末、導電剤、陰イオン交換樹脂及び結着剤を水の存在下で混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填した後、乾燥し、圧延成形を施すことにより製造される。

【0013】 前記水酸化ニッケル粉末としては、例えば、水酸化ニッケルからなる粉末、または亜鉛及びコバルトが共晶された水酸化ニッケル粉末を用いることができる。後者の水酸化ニッケル粉末を含む正極は高湿温状態における充電効率及び充放電サイクル特性を向上させることができるとされる。

【0014】 前記導電剤としては、コバルト化合物及び金属コバルトから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。前記コバルト化合物としては、例えば、一酸化コバルト、水酸化コバルト等を挙げることができる。また、前記導電剤を前記ペーストに添加する代わりに、前記コバルト、水酸化コバルト、水酸化ニッケル等を用いて

属コバルトから選ばれる少なくとも1種で被覆し、これを前記ペーストに添加しても良い。

【0015】前記陰イオン交換樹脂は、官能基が正の電荷をもつか、あるいは樹脂がイオン交換反応中にプラスに帶電し、陰イオンと交換するものである。中でも、有効pH範囲が0~1.4である強塩基性イオン交換樹脂（例えば、三菱化学株式会社製、商品名がダイヤイオンPA316で、総交換容量が1.3 meq/ml-R以上であるもの）が好ましい。強塩基性イオン交換樹脂は、耐熱温度が比較的低いため、ペースト調製後の乾燥温度を前記樹脂の耐熱温度よりも低くすることが好ましい。また、弱塩基性イオン交換樹脂は、一般的にイオン交換能が強塩基性のものに比べて高いものの、有効pH範囲が0~9であるためにアルカリ電解液中で使用しない。

【0016】前記結合剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール等の無機性バイインダー、2-プロパンオールのような有機性バイインダー等を挙げることができる。前記無機性バイインダーと前記有機性バイインダーを併用することが好ましい。

【0017】前記導電性基板としては、パンチングメタル、エキスピンドッドメタルなどの二次元基板や、ビブリ切削振動による繊維状金属多孔体（非メッキタイプ）、メッキタイプであるスボンジ状金属多孔体やフェルト状金属多孔体などの三次元基板を用いることができる。

【0018】なお、前記負極及び前記セパレーターのうち少なくともいずれか一方が陰イオン交換樹脂を含む場合、前記正極として陰イオン交換樹脂が無添加のものを用いることを許容する。

【0019】2) 負極4

この負極4は、陰イオン交換樹脂を含む。

【0020】前記負極4は、例えば、負極活性物質、導電材、陰イオン交換樹脂及び結合剤を純水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に塗りし、乾燥した後、圧延成形することにより製造される。

【0021】前記負極活性物質としては、例えば金属カドミウム、水酸化カドミウムなどのカドミウム化合物、水素等を挙げができる。水素のホスト・マトリックスとしては、例えば、水素吸蔵合金を挙げができる。

【0022】中でも、前記水素吸蔵合金は、前記カドミウム化合物を用いた場合よりも二次電池の容量を向上できるため、好ましい。前記水素吸蔵合金は、格別制限されものではなく、電解液中で電気化学的に発生させた水素を吸蔵でき、かつ放電時にその吸蔵水素を容易に放出できるものであればよい。例えば、LaNi₅、MmNi₅、(Mn_{0.8}Ni_{0.2})₅など。

La富化したミッシュメタル）、これら合金のNiの一部をAl、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr、Bのような元素で置換した多元素系のもの、またはTiNi系、TiFe系のものを挙げることができる。特に、一般式LmNi_xCo_yMn_zAl_w（原子比w, x, y, zの合計値は5.00≤w+x+y+z≤5.50である）で表される組成の水素吸蔵合金は充放電サイクルの進行に伴う微粉化を抑制して充放電サイクル寿命を向上できるための好適である。

【0023】前記導電材としては例えばカーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0024】前記陰イオン交換樹脂、前記結合剤及び前記導電性基板としては、前述した正極で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0025】なお、前記正極及び前記セパレータのうち少なくともいずれか一方が陰イオン交換樹脂を含む場合、前記負極として陰イオン交換樹脂が無添加のものを用いることを許容する。

【0026】3) セパレータ3

このセパレータ3は、陰イオン交換樹脂を含むものであり、例えば、陰イオン交換樹脂膜が使用される。

【0027】前記陰イオン交換樹脂膜としては、例えば、スルホン酸型陰イオン交換膜（例えば、旭ガラス株式会社製、商品名がセレミオンAMVであるスルホン酸型陰イオン交換膜）を挙げることができる。

【0028】なお、正極及び負極のうちいずれか一方の電極が陰イオン交換樹脂を含む場合、前記セパレータとしてポリアミド織維製不織布か、あるいはポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン織維製不織布に親水性官能基を付与したもの用いることを許容する。

【0029】4) アルカリ電解液

前記アルカリ電解液としては、例えば、水酸化カリウム(KOH)単独、またはこれに水酸化ナトリウム(NaOH)及び水酸化リチウム(LiOH)のいずれか一方または両者を添加した組成を有する水溶液等を挙げることができる。

【0030】前記アルカリ電解液の25°Cにおける液量と電池容量との比(25°Cにおけるアルカリ電解液量(mL)/電池容量(Ah))は、1.3mL/Ah以下にすることが好ましい。前記電池容量は、0.1Cで容量の1.500%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量(公称容量)である。電池容量に対する液量の比が1.3mL/Ahを越えると、特に二次電池を250Wh/l以上の高エネルギー密度にした際に漏液を生じやすくなる。電池容量に対する液量の比が少なくなるほど漏液を低減することができる、正極活性物質の増量を図りやすくなるものの、電池容量に対する液量の比を0.4mL/Ah未満にすると、正極利用率及びサイクル寿命の低下を招く恐れがある。このため、

電池セルへの充電量は、0.4mL/Ah未満とする。

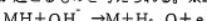
しい。前記液量比の更に好ましい範囲は、0.6~1.1 m l/A hである。

【0031】なお、前述した図1では負極4および正極2の間にセパレータ3を介在して巻き状に捲回し、有底円筒状の容器1内に収納したが、複数の負極および複数の正極の間にセパレータをそれぞれ介在して積層物とし、この積層物を有底矩形筒状の容器内に収納してもよい。

【0032】以上詳述したように本発明に係わるアルカリ二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレーターのうち少なくとも1つに陰イオン交換樹脂が含まれていることを特徴とするものである。このような二次電池によれば、アルカリ電解液量を少なくした際にも長寿命を実現することができる。その結果、アルカリ電解液量を削減することができるため、高エネルギー密度に*



このイオン交換反応中に陰イオン交換樹脂の官能基が正の電荷をもち、電解液中のOH⁻と交換するために正極内部まで上記(1)の反応が起こるものと考えられる。※20



なお、Mは水素吸収合金を示す。陰イオン交換樹脂を前記負極中に含有させることによって、正極の充電反応と同様に陰イオン交換樹脂の官能基が正の電荷をもち、電解液中のOH⁻と交換するために負極内部まで上記

(2)の反応を生じさせることができる。その結果、アルカリ電解液量が少なくて優れたサイクル特性を維持することができる。



一方、セパレーターに陰イオン交換樹脂を含有させることによって、アルカリ電解液と同等の機能を有するものをセパレーターに保持させることができるために、アルカリ電解液を少なくなった際にも優れたサイクル寿命を維持することができる。

【0039】また、本発明によれば、電池容量に対するアルカリ電解液量の比を1.3Ah/m1以下にした際にも優れたサイクル寿命を維持することができるので、2.50Wh/1以上と高エネルギー密度を有し、長寿命で、かつ漏液のないアルカリ二次電池を実現することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0041】陰イオン交換樹脂を添加して作製したものを正極A、負極B、陰イオン交換膜を使用したものをセパレーターAとし、陰イオン交換樹脂が無添加のものを正極B、負極B、セパレーターBとした。

【0042】<ペースト式正極Aの作製>水酸化ニッケル粉末9.0重量部に対し、導電材として一酸化コバルト粉末1.0重量部を加え、カーボンセラミックを混練して、これを均一な混合粉体とした。

* 設計した際に漏液が生じるのを防止することができる。このため、充電等による内圧上昇時の漏液がなく、高容量で、かつ長寿命なアルカリ二次電池を提供することができる。このような効果が得られるのは以下に説明するような作用によるものと推測される。

【0033】前記陰イオン交換樹脂は強い極性をもつためにアルカリ電解液とネットワークを形成しやすい。このため、陰イオン交換樹脂を正極中に含有させることによって、アルカリ電解液を正極内部まで容易に浸透させることができため、正極におけるイオンの移動経路を拡大することができる。その結果、正極内部においても充放電反応がスムーズに生じるため、アルカリ電解液量が少なくても優れた充放電サイクル特性を維持することができる。ところで、正極(例えば、水酸化ニッケルを含む正極)の充電反応式は、下記(1)で示される。

【0034】

※ 【0035】また、負極(例えば、水素吸収合金を含む負極)の放電反応式は、下記(2)式で表される。

【0036】



★ 【0037】従って、正極及び負極のうちいずれか一方の電極に陰イオン交換樹脂を添加することによって、下記(3)式で表されるニッケル水素二次電池の充放電反応式に陰イオン交換樹脂のイオン交換反応を関与させることができため、少ない電解液量でも長寿命を実現することができる。

【0038】

30 セロース0.5重量部を粉末状態で十分に攪拌し、強基性イオン交換樹脂(三菱化学株式会社製)、商品名がダイヤイオンP-A316で、総交換容量が1.3meq/m²R以上で、耐熱温度が60℃である)を3重量部、ポリテトラフルオロエチレンの混濁液(比重:1.5、固形分6.0重量%)を固形分換算で3.0重量部添加し、これらに2-ブロボノル5重量部と純水4.0重量部とを添加して混練することによりペーストを調製した。ついでこのペーストをニッケル三次元基板に塗工した後、50℃で乾燥し、加压成形することによつて厚さが0.7mmのペースト式正極Aを作製した。

【0043】<ペースト式正極Bの作製>水酸化ニッケル粉末9.0重量部に対し、導電材として一酸化コバルト粉末1.0重量部からなる混合粉体、カーボンセラミックをセルロース0.5重量部、ポリテトラフルオロエチレンの混濁液(比重:1.5、固形分6.0重量%)を固形分換算で3.0重量部添加し、これらに純水4.5重量部を添加して混練することによりペーストを調製した。ついでこのペーストをニッケル三次元基板に塗工した後、70℃で乾燥し、加压成形することによって厚さが0.7mmのペースト式正極Bを作製した。

【0044】<ペースト式負極Aの作製>市販のランタン富化したミッショメタルLm及びNi、Co、Mn、Alを用いて高周波炉によって、 $\text{LmNi}_{44}\text{Co}_{44}\text{Mn}_{11}\text{Al}_{10}$ の組成からなる水素吸蔵合金を作製した。前記水素吸蔵合金を機械粉碎し、これを200メッシュのふるいへと通過させた。得られた合金粉末100重量部に対し、ポリアクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース0.125重量部をドライ状態で十分に攪拌し、前記正極Aで説明したのと同様な強塩基性イオン交換樹脂を3重量部、ポリテトラフルオロエチレンの混浴液(比重:1.5、固形分60重量%)を固形分換算で1.5重量部及び導電材としてカーボン粉末1.0重量部を添加し、これらを2-プロパンノール5重量部及び純水4.5重量部とともに混合することによってペースト調製した。このペーストをニッケル三次元基板に塗工した後、50°Cで乾燥し、加圧成形することによって厚さが0.4mmのペースト式負極Aを作製した。

【0045】<ペースト式負極Bの作製>前記負極Aで説明したのと同様な水素吸蔵合金粉末100重量部に対し、ポリアクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース0.125重量部、ポリテトラフルオロエチレンの混浴液(比重:1.5、固形分60重量%)を固形分換算で1.5重量部及び導電材としてカーボン粉末1.0重量部を純水5.0重量部とともに混合することによってペースト調製した。このペーストをニッケル三次元基板に塗工した後、70°Cで乾燥し、加圧成形することによって厚さが0.4mmのペースト式負極Bを作製した。

【0046】<セパレータA>セパレータAにはスルホン酸型陰イオン交換膜(旭ガラス株式会社製、商品名がセレミオンAMVで、厚さが0.13mmである)を使用した。

【0047】<セパレータB>セパレータBにはポリプロピレン織維製不織布に親水性官能基を付与したものを使用した。

【0048】(実施例1) 前述した方法で作製したペースト式正極Aとペースト式負極Aの間にセパレータAを介在して溝巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに7NのKOH及び1NのLiOHからなるアルカリ電解液を電池容量に対する25°Cでの液量の比が1.0m¹/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAh(エネルギー密度で275Wh/1)で、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1°Cで容量の15.0%まで充電し、0.2°Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量(公称容量)である。

【0049】(実施例2) 前述した方法で作製したペースト式正極AとセパレータBと負極板の間にセパレータAを介在して溝巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25°Cでの液量の比が1.0m¹/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAh(エネルギー密度で275Wh/1)で、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1°Cで容量の15.0%まで充電し、0.2°Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量(公称容量)である。

介在して溝巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25°Cでの液量の比が1.0m¹/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1°Cで容量の15.0%まで充電し、0.2°Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量(公称容量)である。

【0050】(実施例3) 前述した方法で作製したペースト式正極Bとペースト式負極Aをその間にセパレータAを介在させて溝巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25°Cでの液量の比が1.0m¹/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1°Cで容量の15.0%まで充電し、0.2°Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量(公称容量)である。

【0051】(実施例4) 前述した方法で作製したペースト式正極Aとペースト式負極Bをその間にセパレータBを介在させて溝巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25°Cでの液量の比が1.0m¹/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1°Cで容量の15.0%まで充電し、0.2°Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量(公称容量)である。

【0052】(実施例5) 前述した方法で作製したペースト式正極Aとペースト式負極Bをその間にセパレータBを介在させて溝巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25°Cでの液量の比が1.0m¹/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1°Cで容量の15.0%まで充電し、0.2°Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量(公称容量)である。

【0053】(比較例1) 前述した方法で作製したペースト式正極Bとペースト式負極Bをその間にセパレータBを介在させて溝巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25°Cでの液量の比が1.4m¹/Ahになるように注液し、理論容量が1200mAh(エネルギー密度で920Wh/1)で、AAサ

イズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1°Cで容量の15.0%まで充電し、0.2°Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量(公称容量)である。

イズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0054】（比較例2）前述した方法で作製したペースト式正極Bとペースト式負極Bをその間にセパレータBを介在させて巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する2.5℃での液量の比が1.0mL/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0055】（比較例3）前述した方法で作製したペースト式正極Bとペースト式負極Bをその間にセパレータBを介在させて巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する2.5℃での液量の比が1.4mL/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0056】得られた実施例1～5及び比較例1～3の*

* 二次電池を20℃密閉気下で48時間保管し、0.1Cかつ容量の150%充電後、1C、1Vまでの放電（初充放電）を行った。その後、1Cかつ△Vで充電し、1C、1Vまで放電する充放電を繰り返した。この各電池における充放電サイクル数と放電容量との関係を図2に示す。但し、比較例3の二次電池については、1Cかつ△Vで充電を行ったときに全て漏液を生じたため、その後のサイクル特性評価を行わなかった。

【0057】図2から、正極、負極及びセパレーターのうち少なくとも1つの部材に陰イオン交換樹脂が含有されている実施例1～5の二次電池は、理論容量が実施例1～5に比べて低く、電池容量に対する液量の比が実施例1～5に比べて多く、かつ陰イオン交換樹脂が無添加である比較例1の二次電池に比較して、初期容量が0.0mAh程度高く、かつサイクル寿命が長いことがわかる。また、実施例1～5の二次電池は、理論容量及び電池容量に対する液量の比が実施例1～5と同じであるものの、陰イオン交換樹脂が無添加である比較例2の二次電池に比較してサイクル寿命が長いことがわかる。

【0058】また、実施例1～5及び比較例1～2の二次電池をそれぞれ20個ずつ用意し、2Cかつ容量の130%で充電した際の漏液の有無を観察し、その結果を下記表1に示す。なお、比較例3の二次電池については、1Cかつ△Vで充電を行ったときに全て漏液を生じたため、この漏液試験を実施しなかった。

【0059】

表1
漏液が生じた電池個数（20個中）

実施例1	0個
実施例2	0個
実施例3	0個
実施例4	0個
実施例5	0個
比較例1	3個
比較例2	0個

表1から明らかなように、実施例1～5の二次電池は、2Cかつ容量の130%で充電を行った際に漏液を生じないことがわかる。また、比較例1の二次電池は、この2C充電の途中で（容量の10.2～11.0%範囲内）漏液を生じた。

【0060】なお、前述した実施例では、強塩基性イオン交換樹脂として三菱化学株式会社製で、商品名がダイヤイオンPA316であるのを使用し、陰イオン交換樹脂膜として旭ガラス株式会社製で、商品名がセレミオンAMVのスルホン酸型陰イオン交換膜を使用したが、これらののみに限定されるものではない。

【0061】

【発明の効果】以上、詳述したように本発明に係るアルカリニッケル水素二次電池は、アルカリ電解液を有するアルカリニッケル水素二次電池であつて、アルカリ電解液を有するアルカリニッケル水素二次電池の充放電サイクル特性を改善する。

際にも優れた充放電サイクル特性を得ることができ、アルカリ電解液量の削減が可能で、高容量化を図ることができ、漏液を防止することができる等の顕著な効果を奏し、その工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアルカリニッケル水素二次電池（例えば、円筒形アルカリニッケル水素二次電池）を示す部分切欠斜視図。

【図2】実施例1～5及び比較例1～2のニッケル水素二次電池における充放電サイクル数と放電容量との関係を示す特性図。

【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 4…負極

(7)

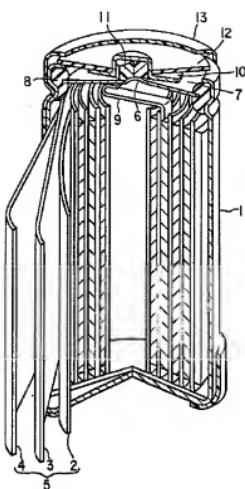
特開平11-288734

11
12

5…電極群、

* * 7…封口板。

【図1】



【図2】

